

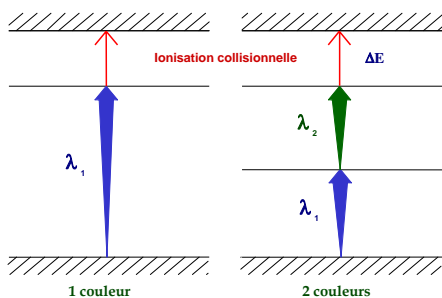
L'enjeu majeur

• Un des enjeux majeurs en **analyse chimique** est de déterminer la **composition** atomique ou moléculaire de différents échantillons complexes (par ex.: environnementaux ou biologiques) avec une **sensibilité** et des limites de détection adaptées aux **normes environnementales** de plus en plus sévères et ce, afin de limiter les impacts de la pollution environnementale sur la **santé humaine**.

Pourquoi les lasers en analyse chimique ?

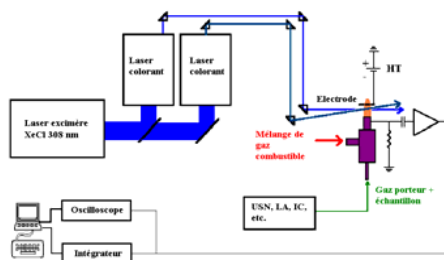
- Les propriétés intrinsèques des lasers sont très utiles dans le développement de techniques d'analyse élémentaire ultra-sensibles.
- La faible **largeur spectrale** et la grande **puissance** des lasers permettent une **excitation très efficace** et surtout **très sélective** des atomes dans un milieu donné.
- Ceci amène la possibilité de détecter d'infimes quantités de l'élément cible dans un échantillon.

L'ionisation assistée par laser (LEI)



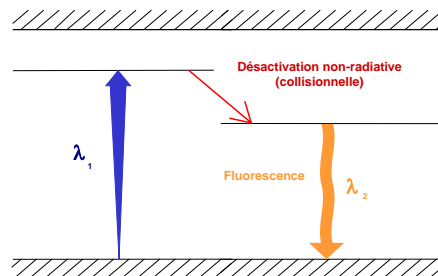
- Excitation des atomes par le(s) laser(s) à un niveau énergétique situé à proximité du continuum d'ionisation;
- Ionisation par collisions avec d'autres espèces dans la flamme;
- Mesure des charges à l'aide d'un champ électrique appliqué entre deux électrodes immergées dans la flamme;
- Les limites de détection accessibles sont dans le domaine du pg/mL pour plusieurs éléments.

Exemple de montage expérimental



- Différentes méthodes d'introduction d'échantillons liquides ou solides (par ex.: aérosols atmosphériques) peuvent être couplées à la spectrométrie LEI.

La fluorescence induite par laser (LIF)



- Excitation des atomes à un niveau supérieur par un laser;
- Retour à un niveau de plus basse énergie par des processus non-radiatifs et de fluorescence;
- Les photons de fluorescence émis sont mesurés par un PMT ou une caméra ICCD.

Exemple d'application au laboratoire :

- Détection de l'or comme traceur atmosphérique (vaporisation d'aérosols et détection de l'analyte par LIF).

Ablation laser (LA-LEI)



- Focalisation d'une grande quantité d'énergie lumineuse à la surface d'un échantillon;
- Volatilisation de l'échantillon;
- La masse éjectée est fonction :
 - de l'irradiance;
 - de la durée de l'impulsion;
 - des propriétés physiques et optiques de la cible.

- Transport de l'échantillon vaporisé vers un système de détection d'atomes, tel que le LEI.

Avantages de l'ablation

- Analyse directe de microéchantillons solides (μg), sans mise en solution préalable;
- Réduction des risques de contamination et du temps de traitement des échantillons;
- Élimination des risques de dilution de l'échantillon sous la limite de détection de la méthode;

- Confinement de l'ablation sur une très petite surface : bonne résolution spatiale de l'analyse;

Inconvénients de l'ablation

- Fractionnement : enrichissement de la phase vapeur en éléments plus volatils;
- Variation de la quantité de masse ablatée d'un cratère à l'autre, d'une région de la surface à l'autre, ou d'un échantillon à l'autre.

Application : les Sol-gels

- Sol-gel: procédé par lequel on obtient un matériau solide amorphe hautement homogène à partir d'un mélange de réactifs et d'analytes sous forme liquide;



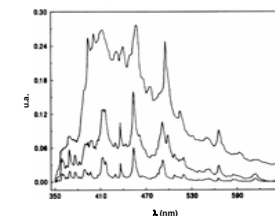
- Le matériau solide est broyé puis mélangé avec la matrice de l'échantillon à analyser puis pastillé et analysé par ablation laser.

Avantages

- Dispersion plus homogène des analytes dans l'échantillon;
- Amélioration importante de la répétabilité des signaux analytiques;
- Augmentation de l'efficacité de l'étalonnage interne;
- Précision et fiabilité rehaussées.

Spectrométrie de plasma induit par laser (LIBS)

- LIBS: Création d'un microplasma à l'aide d'une impulsion laser focalisée dans un milieu (solide, liquide ou gazeux);
- Plasma: suffisamment énergétique pour dissocier les molécules et amener les atomes de l'échantillon dans un niveau excité;
- L'identification et la quantification des espèces de l'échantillon s'effectue en mesurant l'intensité des raies émises lors de la relaxation du plasma.



Avantages

- Multiélémentaire;
- Détection à distance (fibres optiques);
- Simple;
- Détection en temps réel.

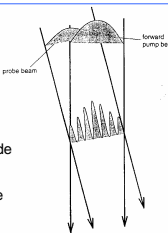
Inconvénient

- Faible sensibilité.

Ref: V.P.N. Nampoori et coll., *Spectrochim. Acta B 52*, (1997) 657.

Degenerate Four-Wave Mixing (DFWM)

- Trois faisceaux laser de fréquence ω sont dirigés dans un milieu;
- Le faisceau pompe et le faisceau sonde interfèrent pour former un patron d'intensité sinusoïdal;
- À travers le terme de troisième ordre de la polarisation d'un milieu, on module l'indice de réfraction du milieu selon l'intensité;
- On obtient donc un « réseau » qui diffracte l'autre faisceau pompe en faisceau signal;
- Phénomène grandement augmenté lorsque la fréquence utilisée correspond à une transition atomique;
- Signal proportionnel à la concentration d'atomes absorbants présents dans le milieu;
- Idéal pour diagnostiquer les flammes et les plasmas ... d'où l'idée de l'utiliser pour les plasmas d'ablation.



Remerciements

Nous tenons à remercier les organismes subventionnaires suivants :

- CRSNG (Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada);
- FQRNT (Fonds québécois de recherche sur la nature et les technologies);
- Fonds Arthur-Labrie pour la qualité de l'air (Université Laval).